

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

10/552602

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/090045 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 45/04,
45/18, 45/28, 29/16, 29/36, 31/02, 31/072, 31/147, 33/22,
31/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003380

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. März 2004 (31.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 16 402.2 10. April 2003 (10.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFLIEGER, Dom-
inique [FR/FR]; 19, rue Principale, F-68130 Tagsdorf
(FR). METZ, Hans, Joachim [DE/DE]; Jahnstrasse 36,
64285 Darmstadt (DE).

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

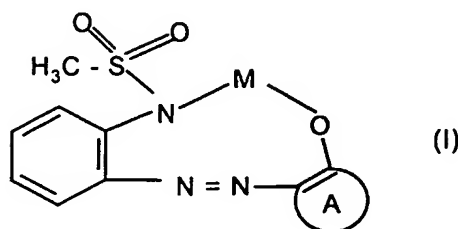
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHANESULFOAMIDE AZO DYE

(54) Bezeichnung: METHANSULFONAMID-AZOFARBSTOFFE



(57) Abstract: The invention relates to monoazo, disazo and trisazo
colorants of formula (I), wherein M represents two hydrogen atoms or
a metal ion selected from the group consisting of Cu, Co, Ni, Mn, Zn
and Al, and A represents the radical of a substituted naphthyl radical or
pyrazolyl radical.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Monoazo-,
Disazo- und Trisazo-Farbstoffe der Formel (I), worin M für zwei
Wasserstoffatome steht, oder ein Metallion aus der Gruppe Cu, Co,
Ni, Mn, Zn und Al bedeutet; A den Rest eines substituierten Naphthyl-
oder Pyrazolylrestes bedeutet.

WO 2004/090045 A1

Beschreibung

Methansulfonamid-Azofarbstoffe

Die vorliegende Erfindung beschreibt neue Methansulfonamidgruppen enthaltende Azofarbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl-Verfahren (Ink-Jet Printing).

Beim Tintenstrahl-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druck-Verfahren, wobei man generell zwischen zwei Druck-Techniken unterscheidet: Drop-On-Demand und Continuous Stream. Das Drop-On-Demand Prinzip beruht darauf, dass die Tinte in Form eines Tropfens aus einer Düse – elektronisch gesteuert – zur richtigen Zeit am richtigen Ort platziert wird, wohingegen beim Continuous Stream Druck permanent die Tinte abgegeben wird und dann, ebenfalls nach elektronischer Aufladung entweder auf das Aufnahmemedium (z.B. Papier) trifft, oder in ein Auffangbehältnis abgelenkt wird. Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten bzw. die darin enthaltenen Farbstoffe entsprechenden Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Lichtechtheit und Wasserechtheit. Eine hohe Lichtechtheit ist insbesondere für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet Drucken mit photographischer Qualität von großer Bedeutung.

Die wichtigste Rolle kommt dabei den in den Tinten eingesetzten Farbstoffen zu. Obwohl eine große Anzahl an Farbstoffen entwickelt wurde, gibt es nur wenige, die die an sie gestellten Anforderungen eines modernen Druckprozesses erfüllen.

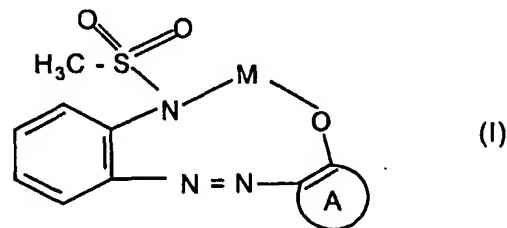
Eine Gruppe von Chromkomplex-Farbstoffen zeichnet sich zwar durch hohe Lichtechtheit aus, ist aber durch den Gehalt an Chrom ökologisch bedenklich.

Es besteht somit ein Bedarf an verbesserten Farbmitteln, welche ökologisch unbedenklich sind und sich durch hohe Löslichkeit in Wasser und/oder

organischen Lösemitteln auszeichnen, gute Ozon- und Lichteigenschaften, hohe Farbstärke und Brillanz aufweisen.

Es wurde gefunden, dass bestimmte Methansulfonamidgruppen enthaltende Azofarbstoffe diese Aufgabe lösen.

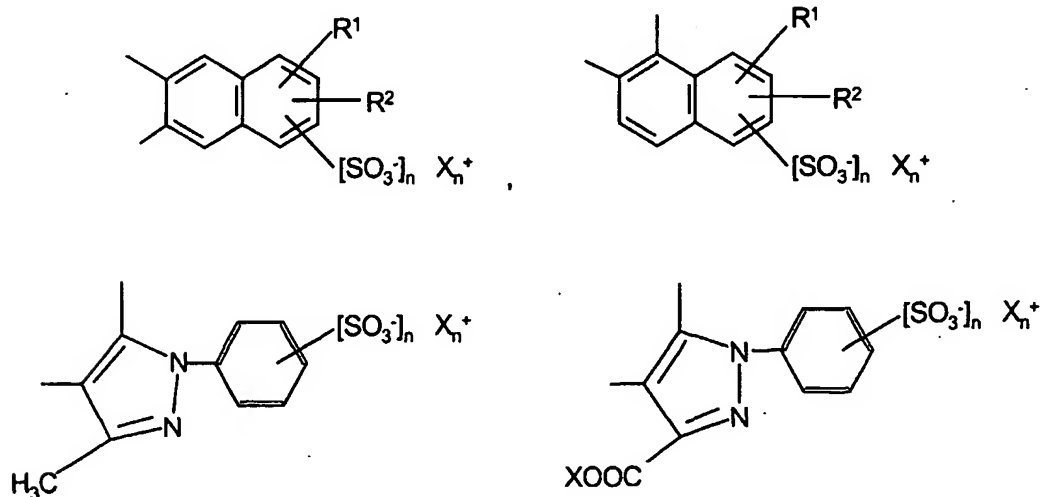
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

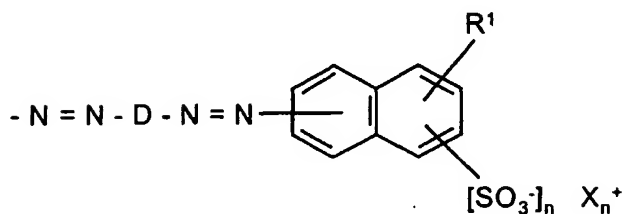
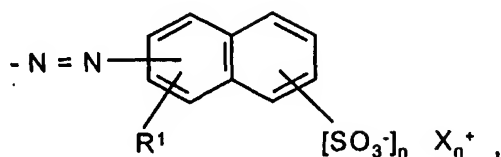
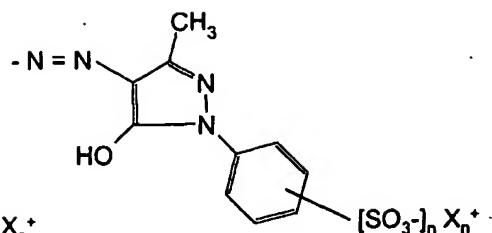
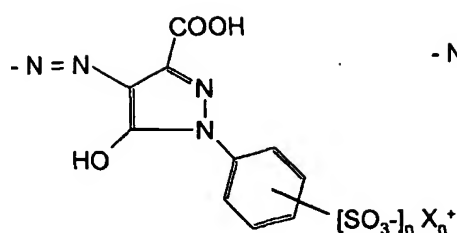
M für zwei Wasserstoffatome steht, oder ein Metallion aus der Gruppe Cu, Co, Ni, Mn, Zn und Al bedeutet;

A die Bedeutung



R¹ die Bedeutung H, OH oder -NH-(CH₂)_a-SO₃⁻X⁺ mit a gleich 1 bis 6, bevorzugt 2, 3 oder 4, hat;

R² die Bedeutung H hat oder ein Rest der Formeln



ist

D die Bedeutung C_6H_4 , $C_6H_3(OH)$ oder $C_6H_3(OCH_3)$ hat;

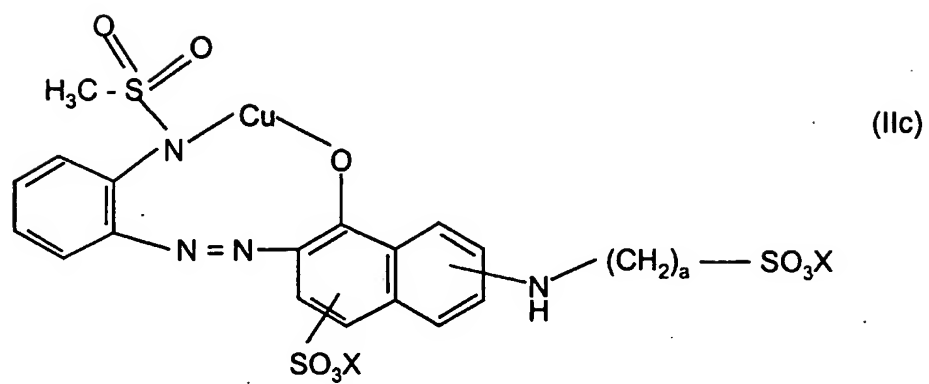
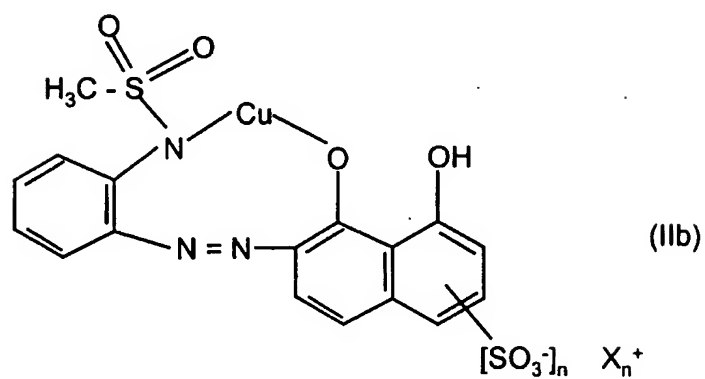
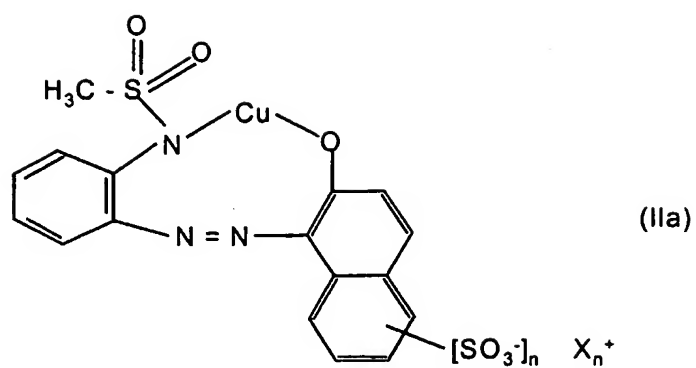
X die Bedeutung H, Alkalimetall, bevorzugt Na oder K; NH_4 , C_1 - C_{18} -Alkyl- NH_3 , $(C_1$ - C_{18} -Alkyl) $_2NH_2$, $(C_1$ - C_{18} -Alkyl) $_3NH$, $(C_1$ - C_{18} -Alkyl) $_3CNH_3$, $(C_1$ - C_{18} -Alkyl) $_2CHNH_3$, oder $(C_1$ - C_{18} -Alkyl) $_4N$ hat,

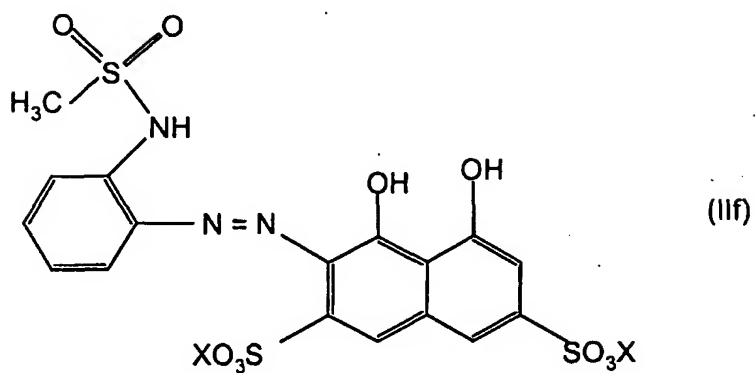
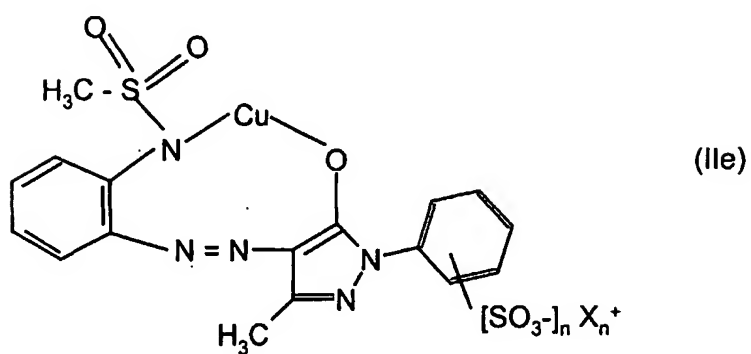
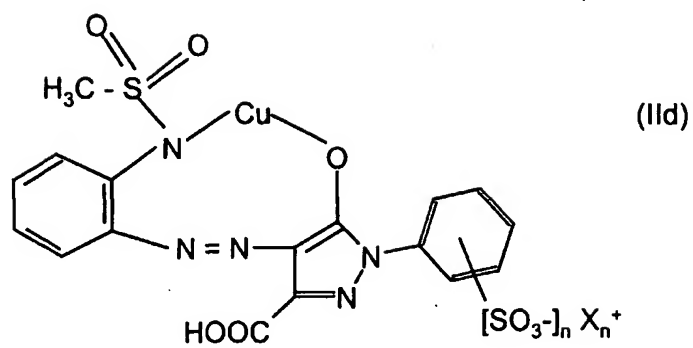
und

n eine Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1 oder 2, ist.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin M zwei Wasserstoffatome bedeutet (metallfreie Verbindung) oder die Bedeutung Cu hat.

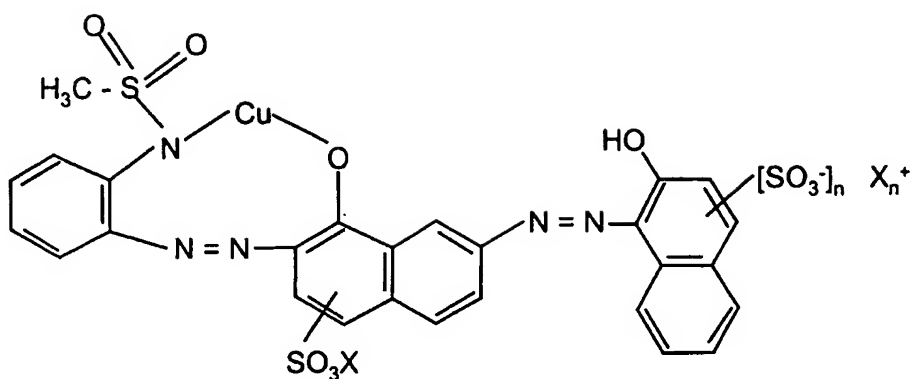
Besonders bevorzugt sind Monoazo-Verbindungen der Formeln (IIa) bis (IIf),



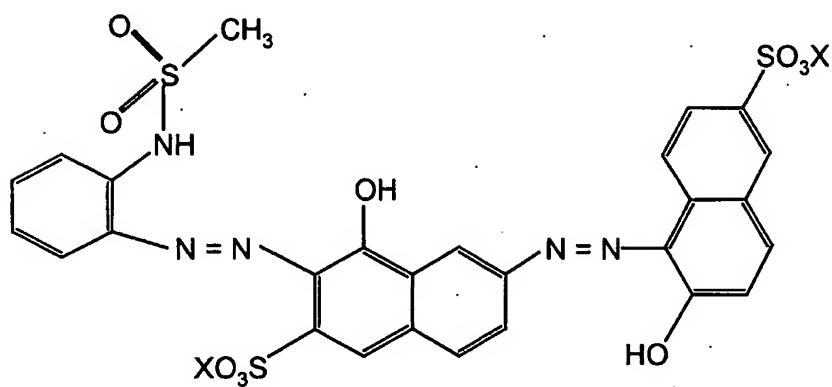


worin X, a und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind weiterhin Disazo-Verbindungen der Formel (IIIa) und (IIIb),



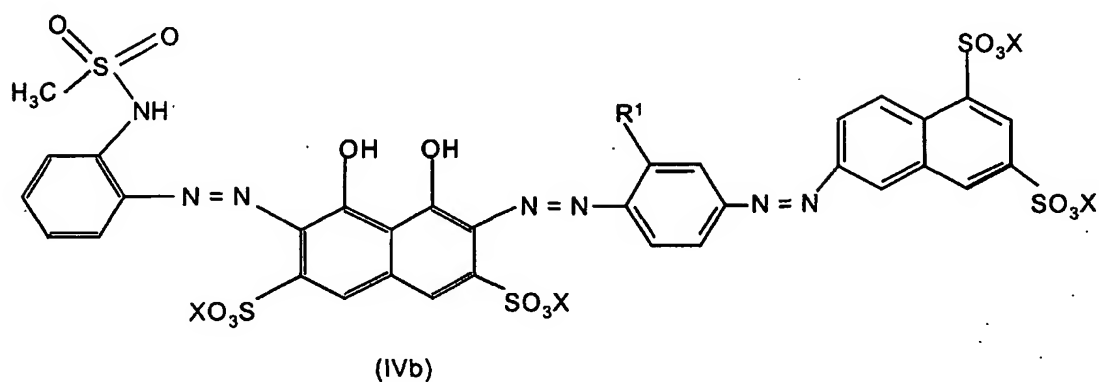
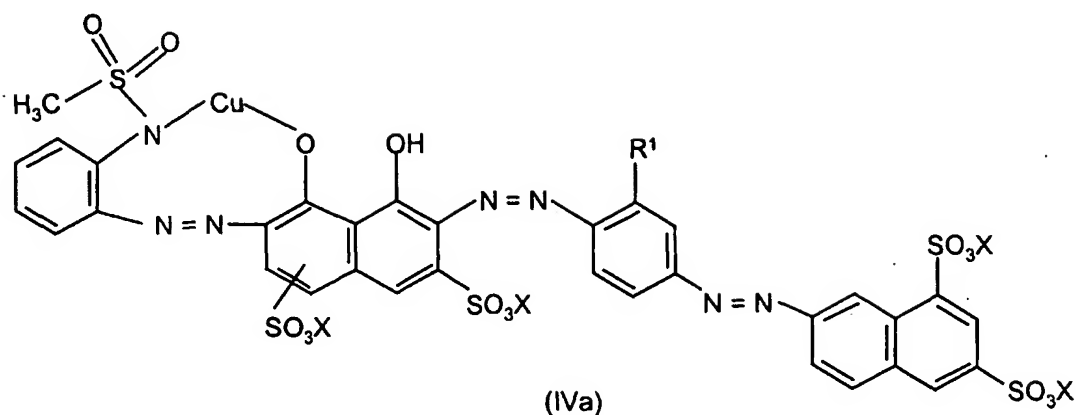
(IIIa)



(IIIb)

worin X und n die vorstehend genannten Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind weiterhin Trisazo-Verbindungen der Formel (IVa) und (IVb),



worin R^1 und X die vorstehend genannten Bedeutungen haben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Di(methansulfonyl)-amidoanilin diazotiert, das entstandene Diazoniumsalz mit einer dem Ringsystem A entsprechenden Kupplungskomponente kuppelt, eine der beiden Methansulfonamidgruppen abspaltet und gegebenenfalls die entstandene Azoverbindung mit einem Cu-, Co-, Ni-, Mn-, Zn- oder Al-Salz umsetzt.

Die Ausgangsverbindung 2-Di(methansulfonyl)-amidoanilin kann durch Umsetzung von 2-Nitro-anilin mit mindestens zwei Äquivalenten Methansulfonylchlorid in einem Überschuss an Pyridin, und anschließender Reduktion der Nitrogruppe, beispielsweise mit Eisen oder Zinn in Salzsäure/Ethanol, hergestellt werden.

Die Diazotierungs- und Kupplungsschritte können nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird die Diazotierung in wässriger Lösung oder Suspension mit Natriumnitrit bei Temperaturen von 0 bis 10°C und einem pH-Wert zwischen 1 und 3 durchgeführt.

Die Azokupplung wird bevorzugt in wässriger Lösung oder Suspension bei Temperaturen von 0 bis 20°C und einem pH-Wert zwischen 3 und 9 durchgeführt.

Die molaren Verhältnisse zwischen dem jeweiligen Diazoniumsalz und der jeweiligen Kupplungskomponente betragen vorzugsweise 1: (0,8 bis 2).

Die Abspaltung einer der beiden Methansulfonamidgruppen geschieht selektiv durch Erhitzen in wässrig-alkalischem Medium, pH vorzugsweise 9 bis 12, auf etwa 60 bis 80°C.

Die Komplexierung geschieht zweckmäßigerweise durch Zugabe einer wässrigen Metallsalzlösung, z.B. Metallsulfat, -chlorid, -bromid, -hydrogensulfat, -bicarbonat oder -carbonat, wobei Metall die vorstehende Bedeutung, insbesondere bevorzugt Kupfer hat. Abhängig vom jeweiligen Farbstoff kann die Komplexierung im sauren wie auch im basischen Bereich durchgeführt werden. Die Temperatur sollte zwischen 60 und 130°C liegen, gegebenenfalls wird unter Druck erhitzt.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Disazofarbstoffen kann zunächst der entsprechende die Methansulfonylgruppe enthaltende Monoazofarbstoff wie vorstehend beschrieben hergestellt und anschließend die freie Aminogruppe am Naphthylrest von A diazotiert und gekuppelt werden. Der entstandene Disazofarbstoff kann dann wie vorstehend beschrieben mit einem Metallsalz komplexiert werden.

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen Trisazofarbstoffen kann zunächst der entsprechende Disazofarbstoff wie vorstehend beschrieben hergestellt und anschließend die freie Aminogruppe am Phenylrest D diazotiert und gekuppelt werden.

Es ist jedoch auch möglich, den die Methansulfonylgruppe enthaltenden Monoazofarbstoff zu diazotieren und mit einem entsprechenden Phenylazo-

naphthalinsulfonsäuresalz zu kuppeln, oder den die Methansulfonylgruppe enthaltenden Monoazofarbstoff mit einem diazotierten Phenylazonaphthalinsulfonsäuresalz zu kuppeln.

Der entstandene Trisazofarbstoff kann dann wie vorstehend beschrieben mit einem Metallsalz komplexiert werden.

Es ist jedoch auch möglich, bei den vorstehend genannten Syntheseverfahren anstelle des Monoazofarbstoffes den bereits komplexierten Monoazofarbstoff einzusetzen.

Zum Austausch der Kationen an den Sulfogruppen kann der Azofarbstoff mit einer Lösung des entsprechenden Salzes, z.B. einem substituierten Ammoniumsalz, umgesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen, Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet werden und die die erfindungsgemäßen Farbstoffe enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen und/oder Feuchthaltemitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Komplex-Farbstoffe auch als Presskuchen (gegebenenfalls auch in Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden. Zur weiteren Aufreinigung können die Farbstoffe in Form ihrer wässrigen Lösungen über ein Ionenaustauscherharz gegeben werden.

Zur Einstellung bestimmter Farbnuancen können die erfindungsgemäßen Farbstoffe mit einem weiteren Farbmittel nuanciert werden, vorzugsweise aus der Gruppe der im Colour Index gelisteten Farbmittel wie z.B. C.I. Acid Yellow 17 und 23, C.I. Direct Yellow 86, 98 und 132, C.I. Reactive Yellow 37, C.I. Pigment Yellow 17, 74, 83, 97, 120, 139, 151, 155 und 180; C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 1, 8, 80, 81, 82, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154,

186, 245, 249 und 289; C.I. Reactive Red 21, 22, 23, 35, 63, 106, 107, 112, 113, 114, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 137, 160, 161, 174, 180; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185 und 269; C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Blue 9, C.I. Pigment Blue 15:1-15:4. Das Nuancierfarbmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des erfindungsgemäßen Farbstoffs, zugegeben.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können mit dem Nuancierfarbmittel gemischt werden, indem man die Farbstoffe der Formel (I) und das Nuancierfarbmittel in den angegebenen Mischungsverhältnissen in Form trockener Pulver, ihrer Lösungen, wasser- oder lösemittelfeuchten Presskuchen und/oder Masterbatche miteinander mischt, oder aus den Farbstoffen hergestellte Tinten nuanciert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der (gegebenenfalls nuancierten) Farbstoffe der Formel (I) zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, wie z.B. Polyester, Seide, Wolle oder Mischgewebe, insbesondere zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien, sowie zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse.

Für den Einsatz in Aufzeichnungsflüssigkeiten werden die beschriebenen Farbstoffe den genannten Anforderungen entsprechend aufbereitet. Die Farbstoffe können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch Aussalzen und Filtrieren oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration und/oder Ionenaustausch, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet und die Farbstoffe enthaltenden Reaktionsmischungen durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen, eventuell Feuchthaltemitteln, Konservierungsmitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstofflösungen überführt werden. Alternativ können die Farbstoffe auch als Presskuchen (gegebenenfalls auch in Flush-Verfahren) oder als Pulver eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die erfindungsgemäßen Farbstoffe in möglichst reiner

und salzfreier Form, d.h. frei von NaCl oder anderen üblichen anorganischen Salzen, die bei der Synthese der Farbstoffe entstanden sind, eingesetzt.

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete anorganische Basen sind beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Ammoniak. Geeignete organische Basen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylaminoethanol, N,N-Dimethylaminoethanol, N-Phenylaminopropanol, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Triethylamin, Diisopropylethylamin und Polyethylenimin.

Für konzentrierte Farbstofflösungen geeignete Feuchthaltemittel sind beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ϵ -Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Natrium-Xylolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat und Natrium-Butylmonoglykolsulfat.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich besonders zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere von Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis für das Ink-Jet-Druckverfahren, sowie für solche Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten oder auf Mikroemulsionen basieren, aber auch für sonstige Druck-, Vervielfältigungs-, Markierungs-, Schreib-, Zeichen-, Stempel- oder Registrierverfahren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Aufzeichnungsflüssigkeiten, die einen erfindungsgemäßen Farbstoff und gegebenenfalls andere Farbmittel zum Nuancieren, wie vorstehend beschrieben, enthalten. Solche Nuancierfarbmittel sind zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit, enthalten.

Die Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit muss dem jeweiligen Verwendungszweck angepasst werden.

Erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,1 bis 50 Gew.-% des Farbstoffs der Formel (I) einschließlich des eventuellen Nuancierfarbmittels, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.-% des besagten Farbstoffs, gerechnet als Trockengewicht, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel; in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 15 Gew.-% des besagten Farbstoffs, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel.

Zur Herstellung der Farbstoffe (I) und diese enthaltende Aufzeichnungsflüssigkeiten wird Wasser vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt.

Bei den in den Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösemitteln und/oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein organisches Lösemittel oder um ein Gemisch derartiger Lösemittel handeln, wobei mit Wasser mischbare Lösemittel bevorzugt sind. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei- oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z.B. Aceton, Methylethylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol, ϵ -Caprolactam.

Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische,

anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit. Des weiteren können Lichtschutzmittel, optische Aufheller, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel und Radikalfänger enthalten sein.

Weiterhin können Amine, wie z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin, N-Ethyldiisopropylamin zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit enthalten sein, normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aufzeichnungsflüssigkeit.

Den Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Druckverfahren können je nach Ausführungsform dieses Druckverfahrens, z.B. als Continuous-Jet-, Intermittent-Jet-, Impuls-Jet- oder Compound-Jet-Verfahren, noch weitere Additive, z.B. zur Pufferung des pH-Wertes, zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme, des thermischen Expansionskoeffizienten und der Leitfähigkeit, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten liegen hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung in den für Ink-Jet-Verfahren geeigneten Bereichen. Sie liefern Druckbilder hoher optischer Dichte mit ausgezeichneter Licht- und Wasserechtheit.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Tinten-Set in Kombination mit Schwarz-, Gelb-, Magenta-, Cyan-, gegebenenfalls Grün- und gegebenenfalls Orange-Farbmitteln eingesetzt werden.

Bevorzugt ist dabei ein Satz von Drucktinten, dessen schwarze Präparation Ruß als Farbmittel enthält, insbesondere einen Gas- oder Furnaceruß, wie z.B. C.I. Reactive Black 8, C.I. Reactive Black 31, C.I. Direct Black 168, C.I. Sol. Sulfur Black 1 und 2, C.I. Acid Black 194; dessen Cyan-Präparation die Farbstoffe C.I. Acid Blue 9, C.I. Direct Blue 199, oder ein Pigment aus der Gruppe der

Phthalocyanin-, Indanthron- oder Triarylcarboniumpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 16, Pigment Blue 56, Pigment Blue 60 oder Pigment Blue 61; dessen Magenta-Präparation die Farbstoffe C.I. Reactive Red 23, C.I. Reactive Red 180, C.I. Acid Red 52, oder ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, β -Naphthol, Naphthol AS-, verlackten Azo-, Metallkomplex-, Benzimidazol-, Anthanthron-, Anthrachinon-, Chinacridon-, Dioxazin-, Perylen-, Thioindigo-, Triarylcarbonium- oder Diketopyrrolopyrrolpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Red 2, Pigment Red 3, Pigment Red 4, Pigment Red 5, Pigment Red 9, Pigment Red 12, Pigment Red 14, Pigment Red 38, Pigment Red 48:2, Pigment Red 48:3, Pigment Red 48:4, Pigment Red 53:1, Pigment Red 57:1, Pigment Red 112, Pigment Red 122, Pigment Red 144, Pigment Red 146, Pigment Red 147, Pigment Red 149, Pigment Red 168, Pigment Red 169, Pigment Red 170, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 177, Pigment Red 179, Pigment Red 181, Pigment Red 184, Pigment Red 185, Pigment Red 187, Pigment Red 188, Pigment Red 207, Pigment Red 208, Pigment Red 209, Pigment Red 210, Pigment Red 214, Pigment Red 242, Pigment Red 247, Pigment Red 253, Pigment Red 254, Pigment Red 256, Pigment Red 257, Pigment Red 262, Pigment Red 263, Pigment Red 266, Pigment Red 269, Pigment Red 274, Pigment Violet 19, Pigment Violet 23 oder Pigment Violet 32; dessen Gelb-Präparation bevorzugt den Farbstoff C.I. Acid Yellow 17, C.I. Acid Yellow 23, C.I. Direct Yellow 86, C.I. Direct Yellow 98, C.I. Direct Yellow 132, C.I. Reactive Yellow 37, oder ein Pigment aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Benzimidazolin-, Isoindolinon-, Isoindolin- oder Perinonpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 16, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 81, Pigment Yellow 83, Pigment Yellow 87, Pigment Yellow 97, Pigment Yellow 111, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 126, Pigment Yellow 127, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 173, Pigment Yellow 174, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 176, Pigment Yellow 180, Pigment Yellow 181, Pigment Yellow

191, Pigment Yellow 194, Pigment Yellow 196 oder Pigment Yellow 213; dessen Orange-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Disazo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazon- oder Perinonpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Orange 5, Pigment Orange 13, Pigment Orange 34, Pigment Orange 36, Pigment Orange 38, Pigment Orange 43, Pigment Orange 62, Pigment Orange 68, Pigment Orange 70, Pigment Orange 72 oder Pigment Orange 74; dessen Grün-Präparation bevorzugt ein Pigment aus der Gruppe der Phthalocyaninpigmente enthält, insbesondere die Colour Index Pigmente Pigment Green 7 oder Pigment Green 36.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Einkomponenten- und Zweikomponentenpulvertönen, Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie anderen Spezialtonern geeignet.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol- Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken geeignet, insbesondere in triboelektrisch oder elektrostatisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethane- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt.

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel in Electronic Inks für sogenannte "Electronic Newspapers" und im medizinischen Bereich geeignet.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Azofarbstoffe auch geeignet als Farbmittel in Druckfarben, Lacken, Anstrichfarben, Künstlerfarben, Kunststoffen, Gummimaterialien, Büroartikeln, Holzanstrich- und Reinigungsmitteln. Typische Druckfarben sind z.B. Offsetdruckfarben, Illustrationstiefdruckfarben sowie Druckfarben für den wässrigen und lösemittelhaltigen Verpackungsdruck und den Flexodruck. Typische Lacke sind Autoserien- und Reparaturlacke, Industrielacke sowie Bautenanstrichfarben (z.B. Kunststoffputze oder Dispersionsanstrichfarben). Typische Kunststoffeinfärbungen sind z.B. solche in Hart- und Weich-PVC (Polyvinylchlorid), Polyolefinen oder Polystyrolen.

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe für die Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier und Kautschuk eingesetzt werden.

Auch in den vorstehend beschriebenen Anwendungsgebieten können die erfindungsgemäßen Farbstoffe zusätzlich mit den vorstehend aufgeführten Farbstoffen und/oder Pigmenten nuanciert werden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten "Teile" Gewichtsteile. In den nachstehenden Formeln können acide Wasserstoffatome, je nach pH-Wert, ganz oder teilweise durch Na^+ oder K^+ ersetzt sein, und umgekehrt.

Beispiel 1:

a) Diazotierung und Kupplung:

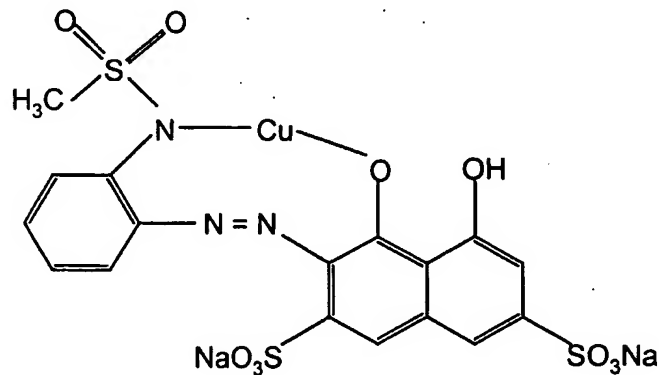
5,3 Teile 2-Di(methansulfonyl)-amidoanilin wurden in ein Gemisch aus 25 Teilen Wasser und 5,9 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure eingerührt. Nach Zugabe von

10 Teilen Eis wurde das Amin durch Zugabe von 5 Volumenteilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Man ließ 2 Stunden bei 5°C rühren und zerstörte anschließend den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure.

Die entstandene Suspension wurde anschließend in eine Lösung von 8,4 Teilen 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Dinatriumsalz) in 30 Teilen Wasser getropft. Das entstandene Gemisch wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, der voluminöse rote Niederschlag des Monoazofarbstoffes abfiltriert und getrocknet.

b) Demesylierung und Komplexierung mit Cu:

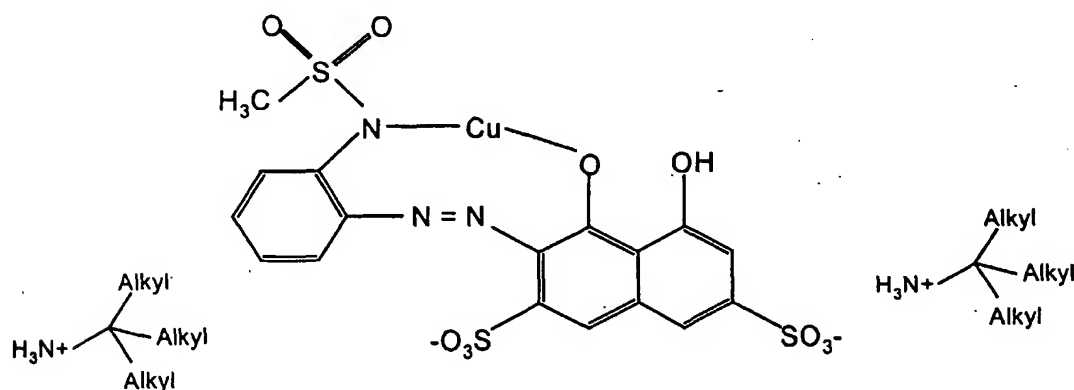
19,5 Teile des Monoazofarbstoffes aus a) wurden in 75 Teilen Wasser und 9,6 Teilen 30 gew.-%iger Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde für 1 Stunde auf 60°C erwärmt und dann 5,4 Teile Natriumacetat zugesetzt. Nach Erhitzen auf 80°C wurden 5 Teile Kupfer(II)sulfat-Hydrat in kleinen Portionen während 1 Stunde zugesetzt, wobei eine dunkelrote Lösung des Monoazokupferkomplexfarbstoffes der Formel



entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Farbstofflösung durch einen 0,1-0,3 µm-Filter filtriert und anschließend über eine Membranentsalzungsanlage entsalzt.

Beispiel 2

90 Teile einer Monoazo-Kupferkomplex-Farbstofflösung aus Beispiel 1 wurden mit 35 Teilen einer Lösung aus 7,4 Teilen eines C₁₂-C₁₄-Alkylamins in 20 Teilen Wasser und 4,8 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde 1 Stunde gerührt, filtriert, der Rückstand mit deionisiertem Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet. Man erhielt 15 Teile einer Verbindung der Formel



wobei "Alkyl" jeweils C₁₂-C₁₄-Alkyl bedeutet.

Beispiel 3**a) Diazotierung und Kupplung zum Monoazofarbstoff:**

11,5 Teile 2-Di(methansulfonyl)-amidoanilin wurden in ein Gemisch aus 50 Teilen Wasser und 12 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure eingerührt. Nach Zugabe von 30 Teilen Eis wurde das Amin durch Zugabe von 10 Volumenteilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Man ließ 2 Stunden bei 5°C rühren und zerstörte anschließend den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure.

Die entstandene Suspension wurde anschließend in eine Lösung von 10,4 Teilen 2-Amino-8-hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure in 100 Teilen Wasser und 10,8 Teilen 30 gew.-%iger Natronlauge getropft. Durch gleichzeitige Zugabe von 8 Teilen Natriumcarbonat wurde ein pH von 8,5 bis 9,0 eingestellt. Das entstandene Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und getrocknet.

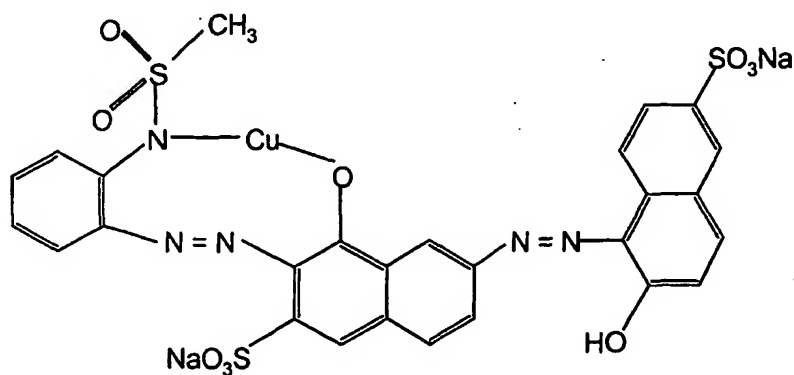
b) Diazotierung und Kupplung zum Disazofarbstoff:

18,8 Teile des Monoazofarbstoffes aus a) wurden in eine Mischung aus 200 Teilen Wasser und 29 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure eingerührt. Nach Zugabe von 50 Teilen Eis wurde das Amin durch Zugabe von 8 Volumenteilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Man ließ 2 Stunden bei 5°C rühren und zerstörte anschließend den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure.

Die entstandene Suspension wurde anschließend in eine Lösung von 8,5 Teilen 2-Hydroxynaphthalin-6-sulfonsäure in 55 Teilen Wasser und 3,7 Teilen 30 gew.-%iger Natronlauge getropft. Durch gleichzeitige Zugabe von 32 Teilen 30 gew.-%iger Natronlauge wurde ein pH von 8,5 bis 9,0 eingestellt. Das entstandene dunkelviolette Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Disazofarbstoff wurde abfiltriert und getrocknet.

c) Demesylierung und Komplexierung mit Cu:

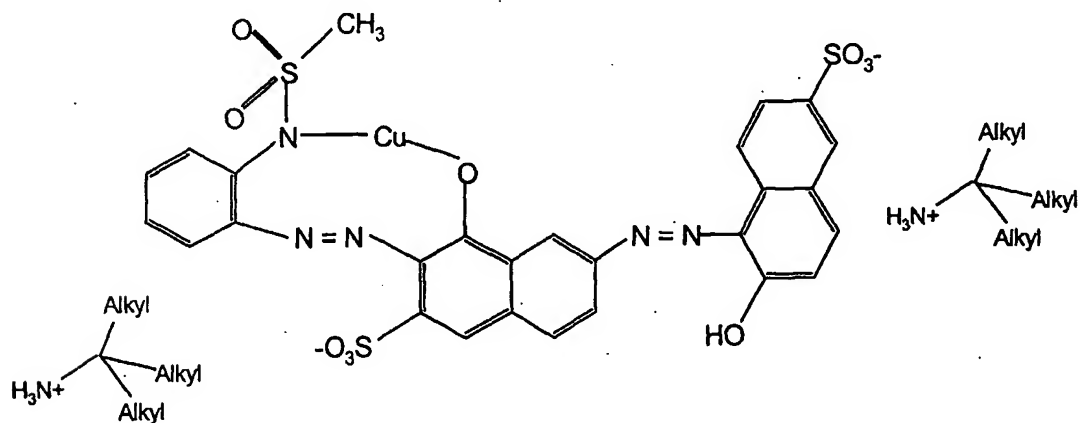
16,8 Teile des Disazofarbstoffes aus b) wurden in 50 Teile Wasser und 1,5 Teile 30 gew.-%iger Natronlauge eingerührt. Die Mischung wurde für 1 Stunde auf 60°C erwärmt und dann 1,5 Teile Natriumacetat zugesetzt. Nach Erhitzen auf 98°C wurden 1,8 Teile Kupfer(II)sulfat-Hydrat in 10 Teilen Wasser zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden bei Rückfluss erhitzt, wobei eine violette Lösung des Disazo-Kupferkomplex-Farbstoffes der Formel



entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Farbstofflösung durch einen 0,1-0,3 µm-Filter filtriert und anschließend über eine Membranentsalzungsanlage entsalzt.

Beispiel 4

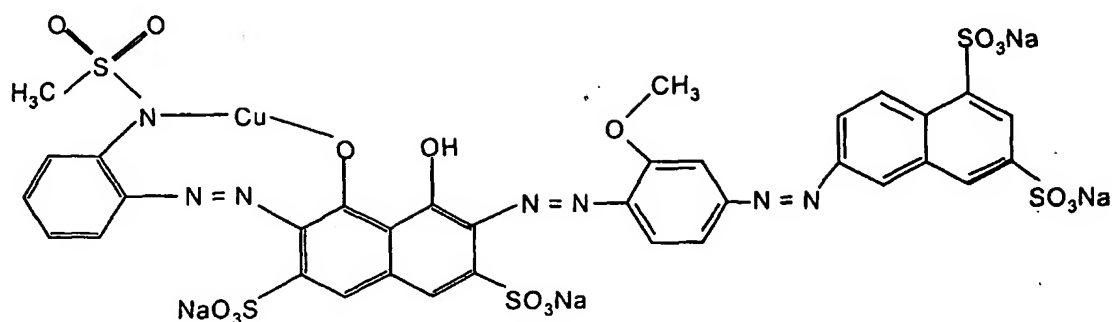
67 Teile einer Disazo-Kupferkomplex-Farbstofflösung aus Beispiel 3 wurden mit 13 Teilen einer Lösung aus 2,7 Teilen eines C₁₂-C₁₄-Alkylamins in 7 Teilen Wasser und 1,8 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde 1 Stunde gerührt, filtriert, der Rückstand mit deionisiertem Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet. Man erhielt 7,2 Teile einer Verbindung der Formel



wobei "Alkyl" jeweils C₁₂-C₁₄-Alkyl bedeutet.

Beispiel 5

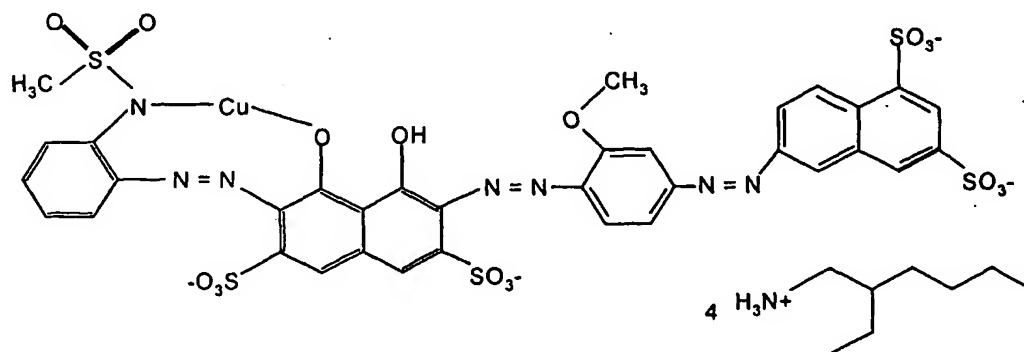
9,7 Teile 2-[(4-Amino-3-methoxyphenyl)azo]-naphthalin-6,8-disulfonsäure dinatriumsalz (CAS No. 65151-26-0) wurden in eine Mischung aus 120 Teilen Wasser und 5,7 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure eingerührt. Nach Zugabe von 50 Teilen Eis wurde das Amin durch Zugabe von 5,2 Volumenteilen einer 4N Natriumnitritlösung diazotiert. Man ließ 1 Stunde bei 5°C rühren und zerstörte anschließend den Nitritüberschuss mit Amidosulfonsäure. Die orange Lösung wurde langsam in eine Lösung aus 12,5 Teilen des Monoazo-Kupferkomplexfarbstoffes aus Beispiel 1b) gegeben. Durch gleichzeitige Zugabe von 5 Teilen Natriumacetat wurde ein pH von 4,3 bis 4,5 eingestellt. Das entstandene Gemisch wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine schwarze Lösung des Trisazo-Kupferkomplexfarbstoffes der Formel



entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Farbstofflösung durch einen 0,1-0,3 µm-Filter filtriert und anschließend über eine Membranentsalzungsanlage entsalzt.

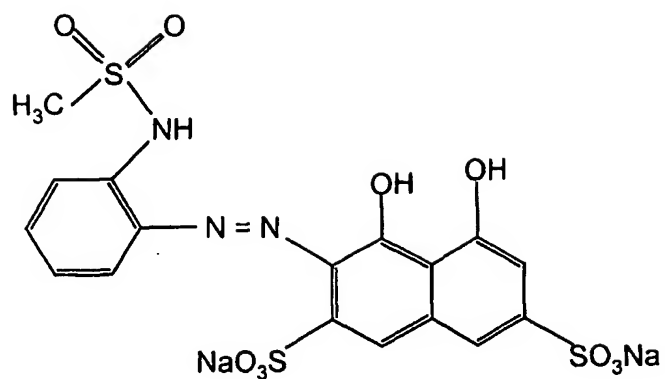
Beispiel 6

200 Teile einer Trisazo-Kupferkomplex-Farbstofflösung aus Beispiel 5 wurden mit 60 Teilen einer Lösung aus 10,3 Teilen 2-Ethylhexylamin in 40 Teilen Wasser und 9,4 Teilen 30 gew.-%iger Salzsäure versetzt. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde 1 Stunde gerührt, filtriert, der Rückstand mit deionisiertem Wasser salzfrei gewaschen und getrocknet. Man erhielt 25 Teile einer Verbindung der Formel

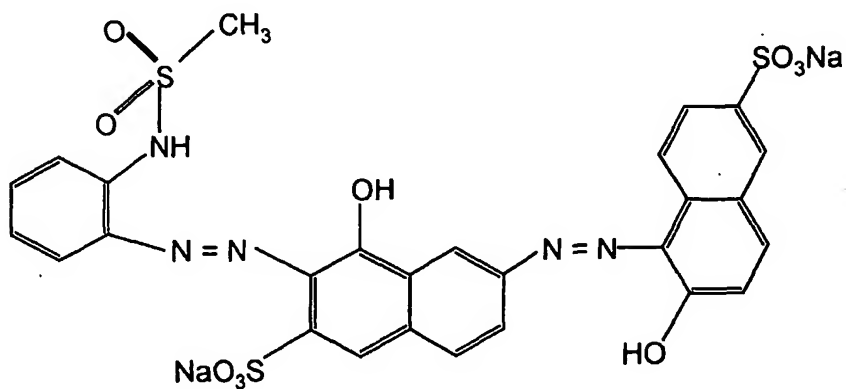


Beispiel 7:

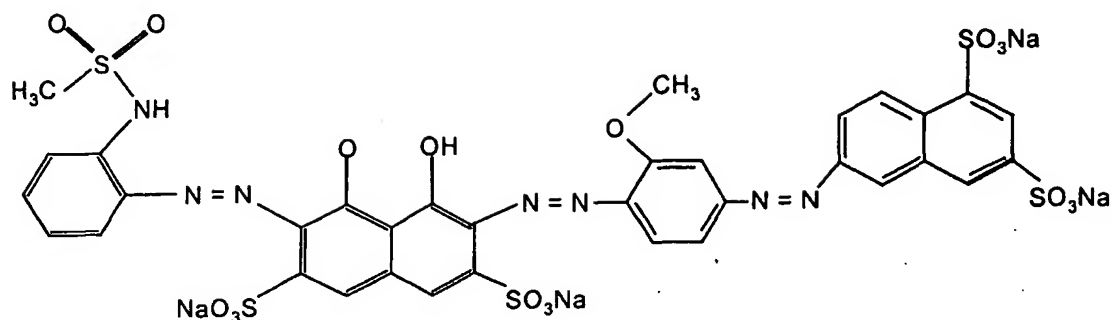
In Analogie zu Beispiel 1, jedoch ohne Zugabe von Kupfersalz, wurde die Verbindung der folgenden Formel hergestellt

**Beispiel 8:**

In Analogie zu Beispiel 3, jedoch ohne Zugabe von Kupfersalz, wurde die Verbindung der folgenden Formel hergestellt

**Beispiel 9:**

In Analogie zu Beispiel 5, jedoch ohne Zugabe von Kupfersalz, wurde die Verbindung der folgenden Formel hergestellt



Beispiel 10: Herstellung einer Aufzeichnungsflüssigkeit

2,5 g Reinfarbstoff gemäß Beispiel 1 wurden unter Rühren bei 25°C in ein Gemisch von 20,0 g Diethylenglykol, 1,0 g Triethanolamin, 1,0 g Harnstoff und 78,0 g entsalztes Wasser eingetragen und gelöst.

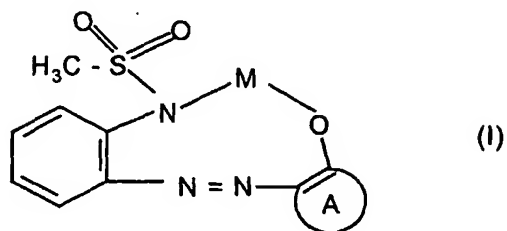
Die so hergestellten Tinten liefern magenta-farbene Druckbilder mit sehr guter Lichtechtheit.

In analoger Weise wurden Inkjet-Tinten mit den Reinfarbstoffen aus den Beispielen 2 bis 9 hergestellt.

Zur Untersuchung der Lagerstabilität werden die aufbereiteten Aufzeichnungsflüssigkeiten für 4 Wochen bei 60°C gelagert. Nach dieser Zeit sind keine Ausfällungen zu beobachten, die Aufzeichnungsflüssigkeiten lassen sich ohne Rückstand feinstfiltrieren. Farbmetrische Untersuchungen zeigen keine Veränderungen zu den vor den Lagerstabilitätstests gemachten Ausprüfungen.

Patentansprüche:

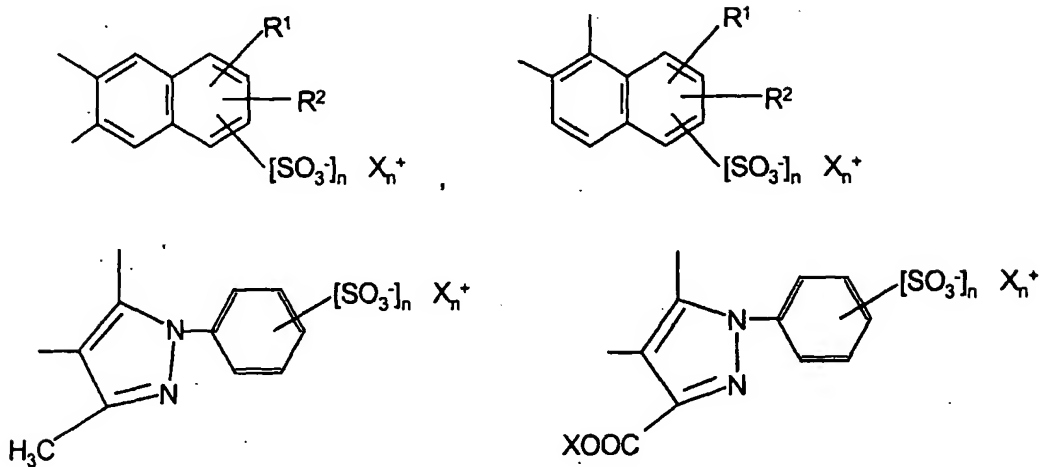
1) Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin

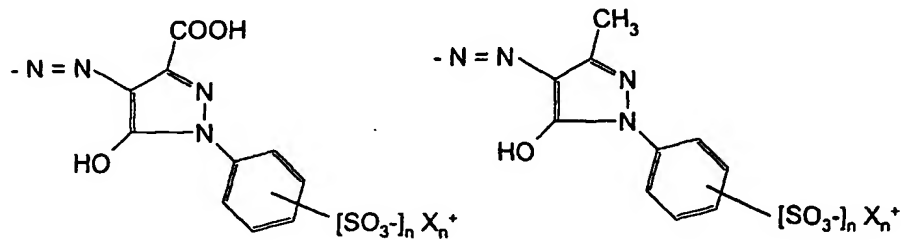
M für zwei Wasserstoffatome steht, oder ein Metallion aus der Gruppe Cu, Co, Ni, Mn, Zn und Al bedeutet;

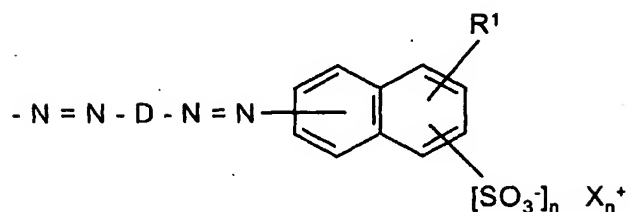
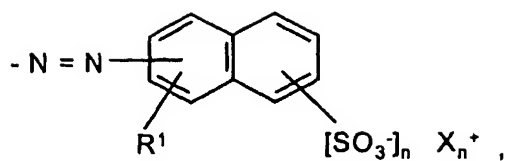
A die Bedeutung



R^1 die Bedeutung H, OH oder $-NH-(CH_2)_a-SO_3^-X^+$ mit a gleich 1 bis 6, hat;

R^2 die Bedeutung H hat oder ein Rest der Formeln





ist

D die Bedeutung C_6H_4 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$ oder $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)$ hat;

X die Bedeutung H, Alkalimetall, NH_4 , $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl-NH}_3$,

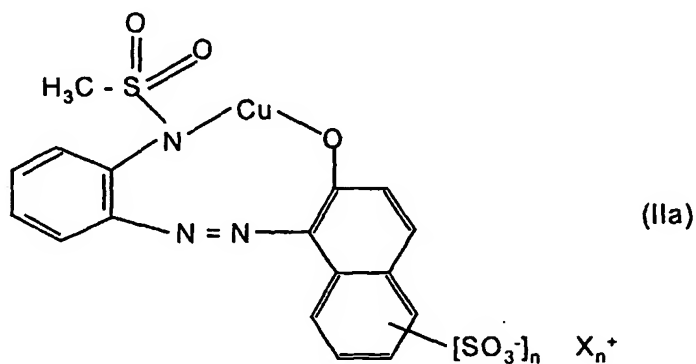
$(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})_3\text{NH}$, $(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})_3\text{CNH}_3$, $(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})_2\text{CHNH}_3$,

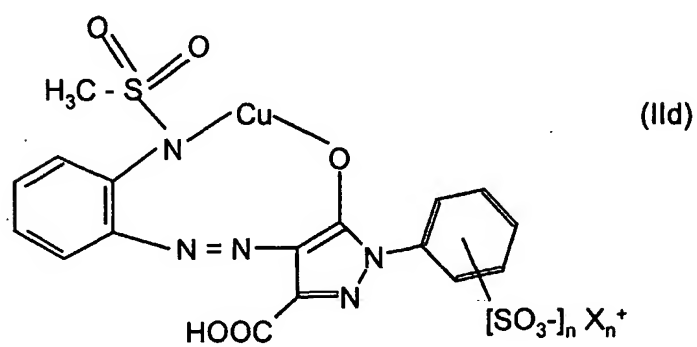
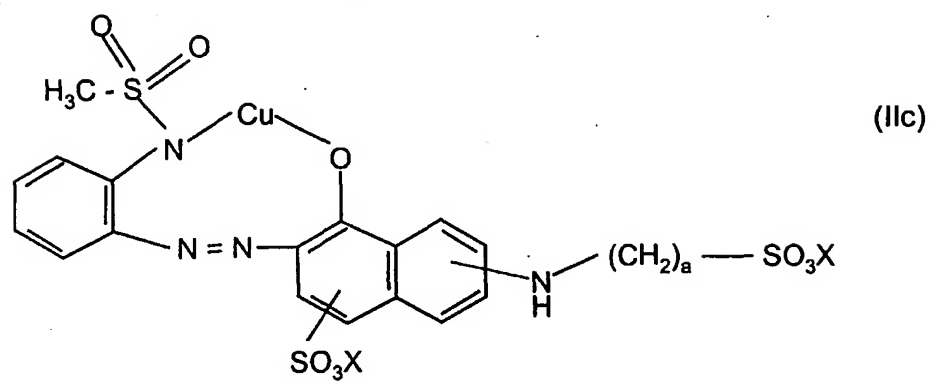
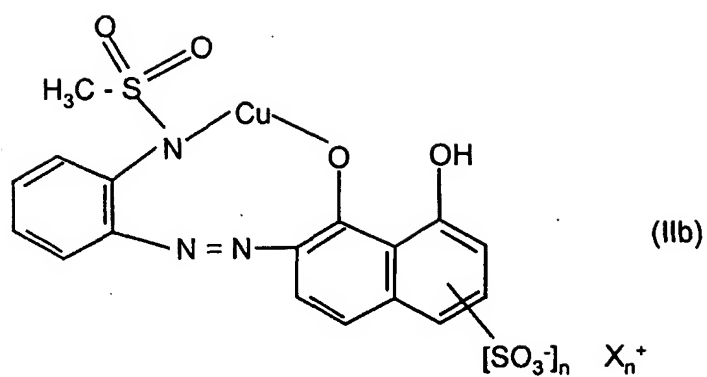
oder $(\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl})_4\text{N}$ hat,

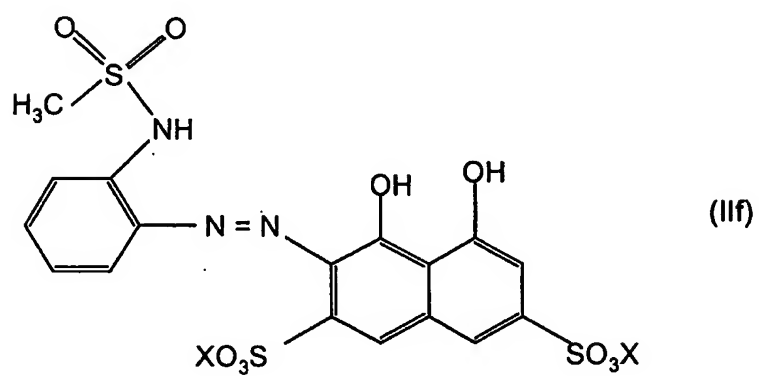
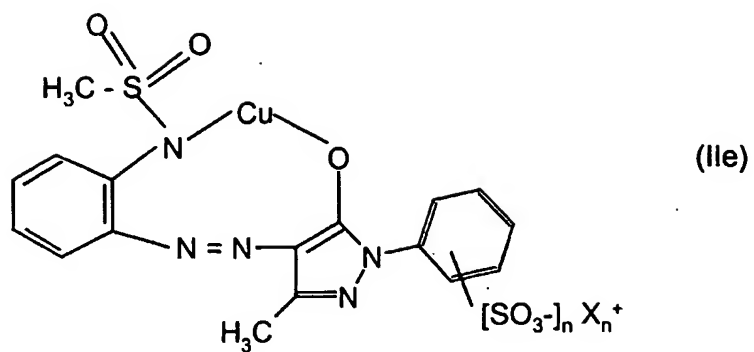
und

n eine Zahl von 1 bis 4 ist.

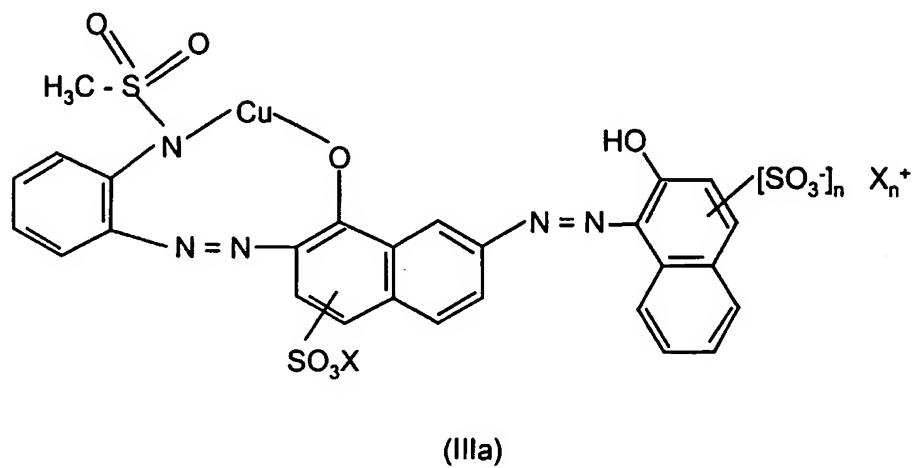
2) Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formeln (IIa) bis (IIf)

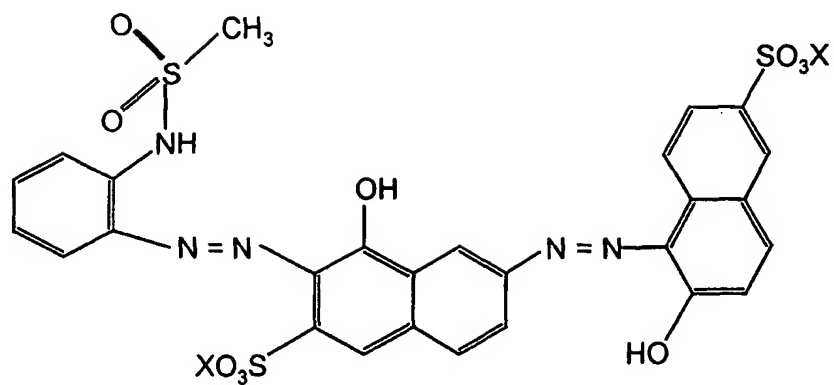






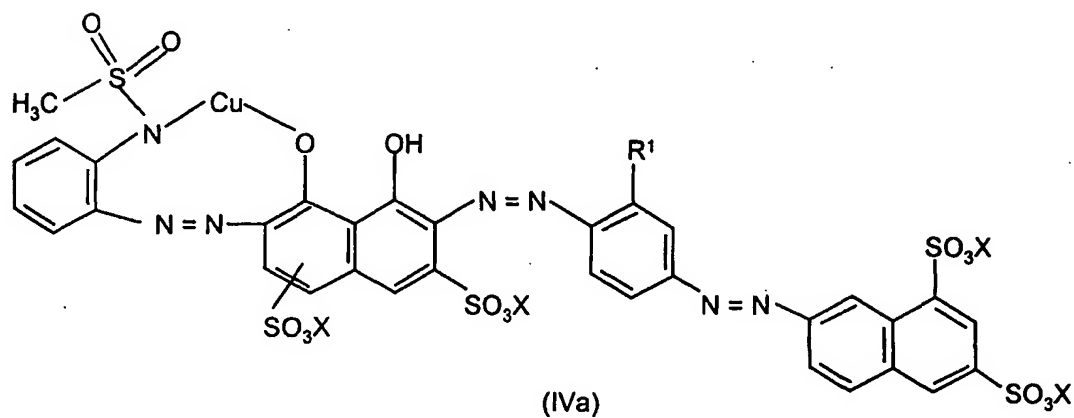
3) Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formeln (IIIa) oder (IIIb)



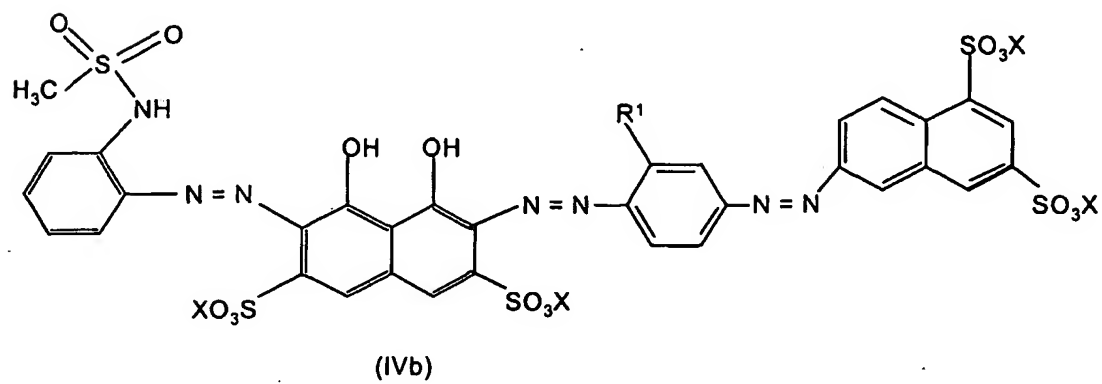


(IIIb)

4) Verbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel (IVa) oder (IVb)



(IVa)



(IVb)

- 5) Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Di(methansulfonyl)-amidoanilin diazotiert, das entstandene Diazoniumsalz mit einer dem Ringsystem A entsprechenden Kupplungskomponente kuppelt, eine der beiden Methansulfonamidgruppen abspaltet und gegebenenfalls die entstandene Azoverbindung mit einem Cu-, Co-, Ni-, Mn-, Zn- oder Al-Salz umsetzt.
- 6) Verwendung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien, zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf Aufzeichnungsmedien, zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse sowie als Farbmittel in Druckfarben, Lacken, Anstrichfarben, Kunststoffen, Gummimaterialien, Büroartikeln, Holzanstrich- und Reinigungsmitteln und Künstlerfarben.
- 7) Verwendung nach Anspruch 6 als Farbmittel in Ink-Jet-Tinten und elektrophotographischen Tonern.
- 8) Aufzeichnungsflüssigkeit, enthaltend insgesamt 0,1 bis 50 Gew.-% mindestens einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 sowie gegebenenfalls eines Nuancierfarbmittels, gerechnet als Trockengewicht, 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösemittel und/oder Feuchthaltemittel.
- 9) Verwendung einer Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 8 in einem Tinten-Set bestehend aus den Farben Schwarz, Gelb, Cyan, Magenta, gegebenenfalls Orange und gegebenenfalls Grün.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/003380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09B45/04 C09B45/18 C09B45/28 C09B29/16 C09B29/36 C09B31/02 C09B31/072 C09B31/147 C09B33/22 C09B31/20					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09B					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
A	US 6 127 531 A (NUSSE RAINER) 3 October 2000 (2000-10-03) claims 1,9				1-9
A	US 2001/027734 A1 (GEISENBERGER ET AL) 11 October 2001 (2001-10-11) claims 8,10				1-9
P,A	US 6 635 747 B2 (WIGHT PAUL ET AL) 21 October 2003 (2003-10-21) Beispiele claim 8				1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.					
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the International search			Date of mailing of the international search report		
29 July 2004			10/08/2004		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Bakboord, J		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP2004/003380

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6127531	A	03-10-2000	BR 9910840 A	20-02-2001
			CN 1101427 B	12-02-2003
			EP 1084196 A1	21-03-2001
			HK 1038372 A1	01-08-2003
			WO 9963005 A1	09-12-1999
			ID 27195 A	08-03-2001
			JP 2002517539 T	18-06-2002
			TR 200003520 T2	21-06-2001
			TW 568941 B	01-01-2004
			ZA 200006610 A	14-11-2001
US 2001027734	A1	11-10-2001	DE 10015004 A1	27-09-2001
			AT 268359 T	15-06-2004
			BR 0109552 A	10-06-2003
			CA 2406892 A1	24-09-2002
			DE 50102473 D1	08-07-2004
			WO 0172906 A2	04-10-2001
			EP 1268674 A2	02-01-2003
			JP 2003528964 T	30-09-2003
US 6635747	B2	26-06-2003	AU 2867901 A	20-08-2001
			EP 1257601 A1	20-11-2002
			WO 0159012 A1	16-08-2001
			JP 2003522270 T	22-07-2003
			US 2003120047 A1	26-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003380

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C09B45/04	C09B45/18	C09B45/28	C09B29/16	C09B29/36
	C09B31/02	C09B31/072	C09B31/147	C09B33/22	C09B31/20
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
B. RECHERCHIERTE GEBIETE					
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)					
IPK 7 C09B					
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)					
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data					
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile				Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 127 531 A (NUSSE RAINER) 3. Oktober 2000 (2000-10-03) Ansprüche 1,9				1-9
A	US 2001/027734 A1 (GEISENBERGER ET AL) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Ansprüche 8,10				1-9
P,A	US 6 635 747 B2 (WIGHT PAUL ET AL) 21. Oktober 2003 (2003-10-21) Beispiele Anspruch 8				1-9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie					
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *8* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Absenddatum des internationalen Recherchenberichts		
29. Juli 2004			10/08/2004		
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Bakboord, J		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6127531 A	03-10-2000	BR 9910840 A	20-02-2001
		CN 1101427 B	12-02-2003
		EP 1084196 A1	21-03-2001
		HK 1038372 A1	01-08-2003
		WO 9963005 A1	09-12-1999
		ID 27195 A	08-03-2001
		JP 2002517539 T	18-06-2002
		TR 200003520 T2	21-06-2001
		TW 568941 B	01-01-2004
		ZA 200006610 A	14-11-2001
US 2001027734 A1	11-10-2001	DE 10015004 A1	27-09-2001
		AT 268359 T	15-06-2004
		BR 0109552 A	10-06-2003
		CA 2406892 A1	24-09-2002
		DE 50102473 D1	08-07-2004
		WO 0172906 A2	04-10-2001
		EP 1268674 A2	02-01-2003
		JP 2003528964 T	30-09-2003
US 6635747 B2	26-06-2003	AU 2867901 A	20-08-2001
		EP 1257601 A1	20-11-2002
		WO 0159012 A1	16-08-2001
		JP 2003522270 T	22-07-2003
		US 2003120047 A1	26-06-2003